



DEUTSCHE
PATENTAMT

Altkennzeichen: P 29 08 671.3-41
Anmeldetag: 6. 3. 79
Offenlegungstag: 25. 9. 80
Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 7. 87

DE 2908671 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

Patentinhaber:

Degussa AG, 6900 Frankfurt, DE

Erfinder:

Fratzer, Gerhard, Dipl.-Ing.; Beck, Bernhard, 7888
Rheinfelden, DE; Dold, Erwin, 7888 Wyhlen, DE;
Klebe, Hans, Dr.rer.nat., 7888 Rheinfelden, DE

Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 23 02 748

Von Strömungskanälen durchzogener Träger für Katalysatoren mit Querstromeffekt

DE 2908671 C2

1. Von Strömungskanälen durchzogener Träger für Katalysatoren mit Querstromeffekt, bestehend aus aufeinander angeordneten, glatten oder abwechselnd glatten und gewellten Lagen aus hochtemperaturfestem und zunderbeständigem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die Lagen entweder aus einem glatten Siebgewebe bestehen, in welches in parallelen Abständen in Richtung der gewünschten Strömungskanäle geschlossene hohle oder offene Stützprofile von größerem Querschnitt als das Siebgewebe auf- oder eingewebt sind, oder daß Lagen aus glattem Siebgewebe oder glattem oder gewelltem Blech mit Lagen aus glattem, mit Stützprofilen der genannten Art entsprechend versehenem Siebgewebe abwechseln, wobei das Siebgewebe eine Maschenweite von $0,18 - 0,025$ mm und eine Drahtstärke von $0,15 - 0,025$ mm aufweist.
2. Träger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt des geschlossenen hohlen oder offenen Stützprofils kleiner als 5 mm^2 ist und daß die Stützprofile in der Ebene der Siebgewebbahn mindestens 1 mm und höchstens 5 mm auseinanderliegen.
3. Träger nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Lagen an Umfang und/oder Stirnseite punktuell oder insgesamt untereinander oder die letzte Lage mit der vorhergehenden Lage verschweißt sind.
4. Verwendung des Trägers nach den Ansprüchen 1 bis 3, zur Herstellung von Katalysatoren für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen und Industrieanlagen.

Beschreibung

In der DE-OS 23 02 746 ist ein von Strömungskanälen durchzogener Träger für Katalysatoren aus aufeinander angeordneten, abwechselnd glatten und gewellten Lagen aus hochtemperaturfestem und zunderbeständigem Stahl beschrieben, welcher mit einem katalytisch aktiven Material beschichtet ist. Es wird darin als bekannt bezeichnet, einen Träger aus nickelhaltigem Metall oxidativ unter Erzeugung von Nickeloxid zu behandeln. Die genannte Schrift lehrt ferner, Stahlbleche mit Kupfer oder Nickel zu beschichten und die Beschichtung zu oxidieren oder die Bleche unmittelbar mit einem Metalloxidträger zu belegen.

Solche Katalysatorträger haben indes nur eine begrenzte geometrische Oberfläche, die sich mit oberflächenerhöhenden Metalloxiden, die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, im Tauchverfahren nur durch mehrmalige Wiederholung des Tauchens mit einem ausreichend starken Oxidbelag versehen lassen. Die Träger sind des weiteren von voneinander getrennten Strömungskanälen durchzogen, so daß eine bestimmte Mindestlänge des Trägers erforderlich ist, um einen ausreichenden Stoffaustausch an dem Katalysatorbelag zu erzielen. Daneben kann zwischen den einzelnen Strömungskanälen infolge örtlich unterschiedlicher Katalysatoraktivität unterschiedliche Wärmeentwicklung auftreten, die nur über die spezifische Wärmeleitfähigkeit der Kanalwände ausgeglichen werden kann.

Nun ist unter den in der DE-PS 28 53 547 behandelten Ausführungsformen bereits ein Träger für Katalysatoren vorgeschlagen worden, welcher aus aufeinander angeordneten Lagen aus hochtemperaturfestem und zunderbeständigem Stahl besteht, wobei die Lagen aus einem

glatten Siebgewebe bestehen, in welches in parallelen Abständen in Richtung der gewünschten Strömungskanäle Stützdrähte von größerem Querschnitt als das Siebgewebe auf- bzw. eingewebt sind, oder wobei Lagen aus glattem Siebgewebe oder glattem oder gewelltem Blech mit Lagen aus glattem Siebgewebe mit entsprechend ein- bzw. aufgewebten Stützdrähten abwechseln.

Mit der Verwendung von Siebgewebelagen im Träger wird zwar ein verbessertes Rückhaltevermögen für im Tauchverfahren aufzubringende Metalloxide sowie die den Stoffaustausch verbessernde Möglichkeit eines Übertretens von Teilströmen des zu behandelnden Gasgemisches quer zur Verlaufsrichtung der Strömungskanäle in benachbarte Kanäle sowie ein besserer Temperaturengleich über den Träger erreicht. Als nachteilig erwiesen sich jedoch die aus Vollmaterial gefertigten Stützdrähte, da sie Gewicht und Strömungswiderstand des Trägers ungünstig beeinflussen und insbesondere dem Träger eine zu geringe mechanische Stabilität verliehen. Der Erfindung liegt daher als Aufgabe die Überwindung dieser Schwierigkeiten zugrunde.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen von Strömungskanälen durchzogenen Träger für Katalysatoren mit Querstromeffekt, bestehend aus aufeinander angeordneten, glatten oder abwechselnd glatten und gewellten Lagen aus hochtemperaturfestem und zunderbeständigem Stahl, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Lagen entweder aus einem glatten Siebgewebe bestehen, in welches in parallelen Abständen in Richtung der gewünschten Strömungskanäle geschlossene hohle oder offene Stützprofile von größerem Querschnitt als das Siebgewebe auf- oder eingewebt sind oder daß Lagen aus glattem Siebgewebe oder glattem oder gewelltem Blech mit Lagen aus glattem, mit Stützprofilen der genannten Art entsprechend versehenem Siebgewebe abwechseln, wobei das Siebgewebe eine Maschenweite von $0,18 - 0,025$ mm und eine Drahtstärke von $0,15 - 0,025$ mm aufweist.

Die Anwendung offener und geschlossener hohler Stützprofile liefert neben Gewichtseinsparung, Stabilitätssteigerung und reduziertem Druckverlust auch den Vorteil einer vergrößerten geometrischen Oberfläche des Trägers. Die geschlossenen hohlen Stützprofile können beliebige Querschnitte aufweisen, also beispielsweise als Rund-, Vierkant-, elliptische, rechteckige und flache Rohre und die offenen Stützprofile können ebenfalls die vorher erwähnten Querschnitte aufweisen. Für die Erzielung günstiger statischer Stabilität bleibt dadurch ein weiterer Spielraum.

Unter einem geschlossenen hohlen Stützprofil ist ein Profil mit einem geschlossenen Mantel aber offenen Stirnseiten zu verstehen. Das offene Stützprofil hat einen offenen Mantel und ist natürlich auch stirnseitig offen.

Gemäß einer in der DE-PS 28 53 547 vorgestellten Variante kann eine mit den neuen geschlossenen hohlen oder offenen Stützprofilen versehene Siebgewebbahn, gegebenenfalls mit einer weiteren glatten oder gewellten Siebgewebe- oder Blechbahn, zu einem zahlreiche Strömungskanäle aufweisenden Zylinder mit spiralförmigem Querschnitt aufgewickelt sein.

Besonders günstig ist, wenn das Siebgewebe eine Bahn mit einer Maschenweite von $0,1 - 0,05$, insbesondere $0,073$ mm und mit einer Drahtstärke von $0,1 - 0,05$, insbesondere $0,07$ mm darstellt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Quer-

schnitt des geschlossenen hohlen oder offenen Stützprofils kleiner als 5 mm² ist, wobei der jeweils zu wählende Querschnitt von den gewünschten Abmessungen der Strömungskanäle und von der Drahtstärke des Siebgewebes bestimmt wird, und die Stützprofile in der Ebene der Siebgewebebahn mindestens 1 mm und höchstens 5 mm auseinanderliegen.

Für den verbesserten Träger eignen sich besonders Bleche, Siebgewebe und geschlossene hohle und offene Profile, welche aus einer Legierung von Eisen, Chrom, Aluminium und gegebenenfalls noch Cer oder Yttrium bestehen. Für die katalytische Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen hat sich ein Träger als geeignet erwiesen, welcher aus einer Legierung aus 15 Gew.-% Chrom, 5 Gew.-% Aluminium, Rest Eisen besteht. Auch eine Legierung aus bis zu 15 Gew.-% Chrom, 0,5–12 Gew.-% Aluminium, 0,1–3 Gew.-% Cer oder Yttrium, Rest Eisen, ist vorteilhaft. Solche Legierungen lassen sich durch Erhitzen in einem oxidierenden Gas mit einer oberflächlichen Aluminiumoxidschicht versehen, welche in manchen Fällen die Haftung des aufzubringenden katalytisch aktiven Materials günstig beeinflusst.

Eine weitere Ausgestaltung, die für die beschriebene Konstruktionsart des erfindungsgemäßen Trägers anwendbar ist, besteht darin, daß die einzelnen Lagen an Umfang und/oder Stirnseite punktuell oder insgesamt untereinander oder die letzte Lage mit der vorhergehenden Lage verschweißt sind, wozu insbesondere eine Elektronenstrahlverschweißung günstig ist.

Bei einem mit einem üblichen Trägermaterial für Katalysatoren überzogenen, unmittelbar mit Lösungen aktiver Katalysatormetalle imprägnierbaren Träger entsprechend der erfindungsgemäßen Bauart sind die Lagen an ihrer Oberfläche mit einem katalysatortreibenden Trägermaterial, meist einem Metalloxid hoher Oberfläche, überzogen. Diese oxidbeschichteten Träger werden in der Praxis bevorzugt als Wickelzylinder mit spiralförmigem Querschnitt in einem Stahlmantel eingespannt und/oder in ihm angeschweißt oder angelötet, angeordnet. Eine weitere Möglichkeit der Fixierung der einzelnen Lagen besteht darin, daß man Haltekreuze bzw. Haltestege am Innendurchmesser eines z. B. zylindrischen Stahlmantels oder Gehäuses oder an den Konvertertrichtern fest anordnet, d. h. z. B. mit einem der beiden Bauteile verschweißt oder verlötet. Dadurch werden Verschiebungen der einzelnen spiralförmig aufgewickelten Lagen in Längsrichtung ihrer Achse verhindert.

Unmittelbar mit Katalysatorstoffen imprägnierbare Träger können in einem Verfahren hergestellt werden, bei dem die Oberfläche der glatten und gewellten Lagen oder die mit den geschlossenen hohlen oder offenen Stützprofilen versehene Siebgewebebahn bereits vor dem Aufwickeln zu dem Zylinder mit einem katalysatortreibenden hitzebeständigen Trägermaterial relativ hoher spezifischer Oberfläche überzogen wird.

Zur Aufbringung des katalysatortreibenden Trägermaterials bringt man die zu beschichtenden Flächen mit einer wäßrigen Dispersion des Trägermaterials oder mit der Lösung eines Salzes, das sich thermisch in das Trägermaterial überführen läßt, in Berührung und calciniert nach Entfernen überschüssiger Dispersion bzw. Lösung und anschließendem Trocknen bei meist über 450°C liegenden Temperaturen. Diese Arbeitsgänge können mehrfach ausgeübt werden. Grundsätzlich können alle für Katalysatoren üblichen hitzebeständigen Trägermaterialien eingesetzt werden. So kann man die zu be-

schichtenden Oberflächen mit einer wäßrigen Dispersion mindestens eines der Oxide von Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, Y, den Lanthaniden, den Aktiniden, Ga, In, Tl, Si, Ti, Zr, Hf, Th, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W sowie der Carbide, Boride und Silicide der Übergangsmetalle in Berührung bringen. Bevorzugt werden solche Trägermaterialien eingesetzt, welche die Wirkung der eigentlichen katalytisch aktiven Komponente synergistisch fördern. Beispiele dafür sind einfache oder zusammengesetzte Oxide, die aktives Al_2O_3 , ZrO_2 , Ce_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 bzw. Silikate, wie Barium-, Bor- oder Aluminosilikat bzw. Titanat, wie Barium- oder Aluminiumtitanat.

In der Praxis verwendet man als hitzebeständiges Trägermaterial insbesondere die verschiedenen Phasen von aktivem Aluminiumoxid, welche gemeinhin als aktives Aluminiumoxid der Gamma-Reihe bezeichnet werden (γ , η , δ , θ bzw. ρ , χ und κ - Al_2O_3). Dieses Aluminiumoxid kann mit Elementen, welche seine Kristallstruktur stabilisieren oder die Sauerstoffaufnahme-fähigkeit des Gesamtkatalysators erhöhen, kombiniert oder dotiert werden. Nach einem günstigen Vorgehen bringt man die Oberfläche des getemperten erfindungsgemäßen Trägers mit einer wäßrigen, gegebenenfalls eines oder mehrere Salze von Elementen aus der II., III. und IV. Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems enthaltenden Dispersion von Aluminiumoxid der Gamma-Reihe oder dessen Hydroxid- bzw. Oxidhydratvorstufen in Berührung. Es kann aber auch eine beliebige andere, gegenüber der katalytisch aktiven Komponente synergistisch wirkende Verbindung bzw. Verbindungsstufe für eine Dispersion auf den Träger aufgebracht werden.

Eine Dotierung von Aluminiumoxid der Gamma-Reihe mit den Elementen Cer und/oder Zirkon wirkt sich z. B. bei der Autoabgesenstgiftung günstig auf die Dauerstandsaktivität aus und liefert darüber hinaus Vorteile bei einer gleichzeitig erfolgenden Oxidation bzw. Reduktion der Schadstoffe von Brennkraftmaschinen in einem einzigen Katalysatorbett. Zur Einbringung dieser Dotierungselemente in das Aluminiumoxidgeitter hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine die Elemente Cer und/oder Zirkon enthaltende Aluminiumhydroxid- bzw. -oxidhydratvorstufe durch Copräzipitation aus Cer-, Zirkon- und gegebenenfalls noch Aluminiumsalz enthaltenden Lösungen herzustellen und die Vorstufe dann zum Gamma-Aluminiumoxid/Ceroxid/Zirkonoxid zu calcinieren. Alternativ kann man ein calciniertes Al_2O_3 der Gamma-Reihe aufbringen, das Ce_2O_3 bzw. CeO_2 und/oder ZrO_2 oder Salze des 3- bzw. 4wertigen Cers und/oder des Zirkoniums enthält, und vor oder nach Aufbringen der katalytisch aktiven Komponente bei einer Temperatur von 500–900°C calcinieren. Meist erfolgt dieses Calcinieren vor Aufbringen der katalytisch aktiven Komponente. Zur Bereitung der Dispersion des hitzebeständigen Trägermaterials werden an sich bekannte Techniken, wie Mahlvorgänge, Zusatz von Antisettimentationshilfsmitteln, wie über den pH-Wert stabilisierte Polyäthylenimine und Ammoniumsalze polymerer Carbonsäuren (DE-AS 25 31 769), und Alterungsverfahren angewandt.

Ein die Haftung bestimmter katalysatortreibender Trägermaterialien positiv beeinflussendes Vorgehen sieht vor, die Lagen und Stützprofile in einem sauerstoffhaltigen Gas unter Bedingungen von Temperatur und Zeit zu erhitzen, unter denen sich aus dem in der Legierung enthaltenen Aluminium eine Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid ausbildet, wobei man sie nach Ausbildung des Aluminiumoxidüberzugs mittels Auftrags aus

einer Dispersion noch mit weiterem katalysförderndem Trägermaterial gleicher oder verschiedener Zusammensetzung beschichten kann.

Man kann aber auch die Lagen und Stützprofile zunächst mit katalysförderndem Trägermaterial beschichten und das beschichtete Material dann in einem sauerstoffhaltigen Gas unter Bedingungen von Zeit und Temperatur erhitzen, unter denen aus dem in der Legierung enthaltenen Aluminium Aluminiumoxid ausoxidiert.

Für die Ausbildung der Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid genügt es, aus der Legierung durch Erhitzen an Luft bei Temperaturen von 750—1100, vorzugsweise 500—1000°C und vorzugsweise während 1—7, insbesondere um 4 Stunden, Aluminiumoxid auszuoxidierten.

Die beschichteten Lagen und Stützprofile können zu einem Zylinder mit spiralförmigem Querschnitt aufgewickelt und dieser in einen Stahlmantel unter Vorspannung eingepreßt und gegebenenfalls in ihm angeschweißt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Trägers zur Herstellung von Katalysatoren für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen und Industrieanlagen.